

10.06.99

EV

JP 99/03124

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 30 JUL 1999

WIPO PCT

09/719526

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 6月15日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第166636号

出願人

Applicant (s):

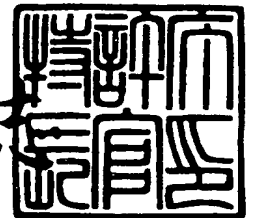
松下電器産業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 7月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

伴佐山 建



出証番号 出証特平11-3046339

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033700050

【提出日】 平成10年 6月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 羽藤 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 安本 栄一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 西田 和史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 行天 久朗

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078204

【弁理士】

【氏名又は名称】 滝本 智之  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100097445  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 011305  
【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9702380  
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜を正極と負極とで挟持し、さらに前記正極と前記負極とをバイポーラ板で挟持したものを単位電池とし、少なくとも前記単位電池と、集電板と、絶縁板と、エンドプレートとを積層した高分子電解質型燃料電池モジュールにおいて、前記高分子電解質型燃料電池モジュールの両端に配した前記エンドプレートの内側、または、前記集電板、前記絶縁板もしくは前記エンドプレートのいずれかの間に、前記高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスとの熱および湿度を、同時に交換する全熱交換器を内蔵したことを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項2】 正極側に供給する空気と、正極側から排出される空気とを全熱交換することを特徴とする請求項1記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項3】 全熱交換は、 $25\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有する高分子電解質膜を介して行うことを特徴とする請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の高分子電解質型燃料電池は、プロトン導伝性の高分子電解質薄膜と、正極および負極の電極、それぞれの電極周縁部に位置するガスケット、さらにカーボンあるいは金属製のバイポーラ板や冷却板により構成した。電池反応に寄与する電極触媒層は、貴金属触媒を担持したカーボン粉末と電解質と同等の材料の混合物を構成材料とし、これに必要によりフルオロカーボン化合物系の撥水材などを添加した混合物が一般的な構成材料である。電極は、前記電極触媒層とガス拡散層とを接合して構成する。このようにして構成した電極は電解質である高分子膜と組み合わせて電池を構成する。アノードおよびカソードの構成材料は、純水

素を燃料として用いる場合、同一のものを使用することが可能である。炭化水素系燃料を改質した水素リッチなガスを燃料とする場合、改質ガス中に含まれる一酸化炭素による貴金属触媒の被毒を抑制するため、アノード側のみにルテニウムなどの耐CO被毒材料を添加して構成すること也被考えられてきた。また、電極のCO被毒特性は、温度が高いほど緩和されるため、改質ガスを燃料に用いる場合には70℃から90℃程度の比較的高温で電池を運転することが一般的である。

#### 【0003】

一方、電解質はスルホン基を含む炭化フッ素系の高分子が一般的であり、水分を含んだ状態でプロトン伝導性の電解質として機能する。そのため電池の作動状態では、電解質は常に水分を含んだ状態である必要があが、水分を含んだ状態の電解質は、強酸性を呈する。そのため、電解質と直接接する部分の材料には耐酸性が要求される。

#### 【0004】

電解質が水分を含んだ状態で電解質として機能するため、高分子電解質型燃料電池を動作させる場合には、電池運転温度と同程度の温度の露点まで加湿した燃料や空気を電池に供給する必要がある。特に電池運転温度が高温になるほど、供給ガスの加湿制御が重要になってくる。

#### 【0005】

ここで燃料の加湿と空気の加湿を比較すると、空気側のガス供給量は燃料ガスより多いため、加湿量としては空気側の方が大きくなるのが一般的である。また、燃料として、炭化水素系の燃料を水蒸気改質等によって改質した水素リッチなガスを用いる場合、改質ガス中には50℃から60℃程度の露点に相当する水蒸気が含まれる。そのため、空気側と比較すると燃料ガス側に添加する加湿量はより小さくなる。

#### 【0006】

このような供給する燃料ガスや空気を加湿するシステムとして、従来は、高分子電解質型燃料電池を冷却する冷却水を用いて供給ガスを加湿する方法が一般的であった。仮に80℃の作動温度で電池を運転する場合、例えば冷却水を78℃で電池に入れ、排出された冷却水は83℃となるように冷却水の入口温度や流量

をコントロールするのが一般的である。このとき電池の冷却水温度は基本的にほぼ電池運転温度と同じであるため、排出された冷却水と、供給するガスとの温度と湿度を全熱交換すると、ほぼ電池運転温度に近い露点のガスを供給することが可能である。

#### 【0007】

この時、高分子電解質膜と同様の膜を介して、排冷却水と供給ガスを全熱交換する事も提案されている。さらに、場合によってはこの全熱交換器を電池モジュールと接するようにして、電池と同じエンドプレート内部に設けた、通称内部加湿器も提案されている。

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、燃料電池による発電システムをコージェネレーションシステムとして使用する場合、電池を冷却した排水を供給ガスの全熱交換源として用いると、冷却水をコージェネレーションシステムの熱源として使用するだけの熱を得にくくなる。この時、電池から排出されるガスは、ほぼ電池運転温度に近い温度が得られるが、コージェネレーションシステムの熱源として利用する場合には、電池からの排ガスを熱交換しなければならない。しかしながら、ガスとガスを熱交換する場合、熱交換器が大きくならざるを得ないし、熱交換効率も低下する。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

以上の課題を解決するため、本発明の高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜を正極と負極とで挟持し、さらに前記正極と前記負極とをバイポーラ板で挟持したものを単位電池とし、少なくとも前記単位電池と、集電板と、絶縁板と、エンドプレートとを積層した高分子電解質型燃料電池モジュールにおいて、前記高分子電解質型燃料電池モジュールの両端に配した前記エンドプレートの内側、または、前記集電板、前記絶縁板もしくは前記エンドプレートのいずれかの間に、前記高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスとの熱および湿度を、同時に交換する全熱交換器を内蔵したことを特徴とする。

#### 【0010】

このとき、正極側に供給する空気と、正極側から排出される空気とを全熱交換することが有効である。

【0011】

また、全熱交換は、25  $\mu$ m以下の膜厚を有する高分子電解質膜を介して行うことが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】

上記の課題を解決するための手段で記載したように、高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスの熱と湿度を同時に交換する全熱交換器を電池と同じエンドプレート内に内蔵することによって、コージェネレーションシステムの熱源として利用しやすい排冷却水を熱源として利用することが可能となる。

【0013】

また、より好ましくは25  $\mu$ m以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜を介して全熱交換することによって、よりコンパクトな内部全熱交換器を可能とすることができる。

【0014】

高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスの、熱と湿度とを同時に交換する全熱交換器を、電池と同じエンドプレート内に内蔵することによって、全熱交換器で加湿・加温したガスを電池に供給するまでの配管が省略できる。また、配管を流通する間に加温されたガス温度が低下することも防止できる。

【0015】

全熱交換器を電池外部に設置した場合、全熱交換器から電池に入るまでの配管を保温することはもちろんであるが、仮に保温していたとしても管路の途中で若干の温度低下は免れない。温度低下が起こった場合、加湿ガスが結露して水蒸気が液化し、ミスト状の水が電池に供給される場合がある。ミスト状の水がガスと共に電池に供給された場合、水のミストが電池内の電極表面を流れる間、電極表面が一瞬窒息状態に陥り、電池電圧が急激に低下する現象が発生する。

【0016】

このとき、好ましくは25  $\mu$ m以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜

を介して全熱交換することによって、よりコンパクトな内部全熱交換器を可能とすることができる。

【0017】

また、改質ガスを燃料として用いる場合、燃料ガスは直接電池に導入し、空気のみ全熱交換して供給しても電池の運転は可能である。

【0018】

更に、 $25\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜を介して全熱交換する場合、膜の全熱交換能力は非常に優れているが、微量のガスも膜を介してクロスオーバーする。また、万一膜が破損した場合にも安全性を確保するため、還元性ガスと酸化性ガスを全熱交換しない構成をとることが望ましい。

【0019】

【実施例】

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【0020】

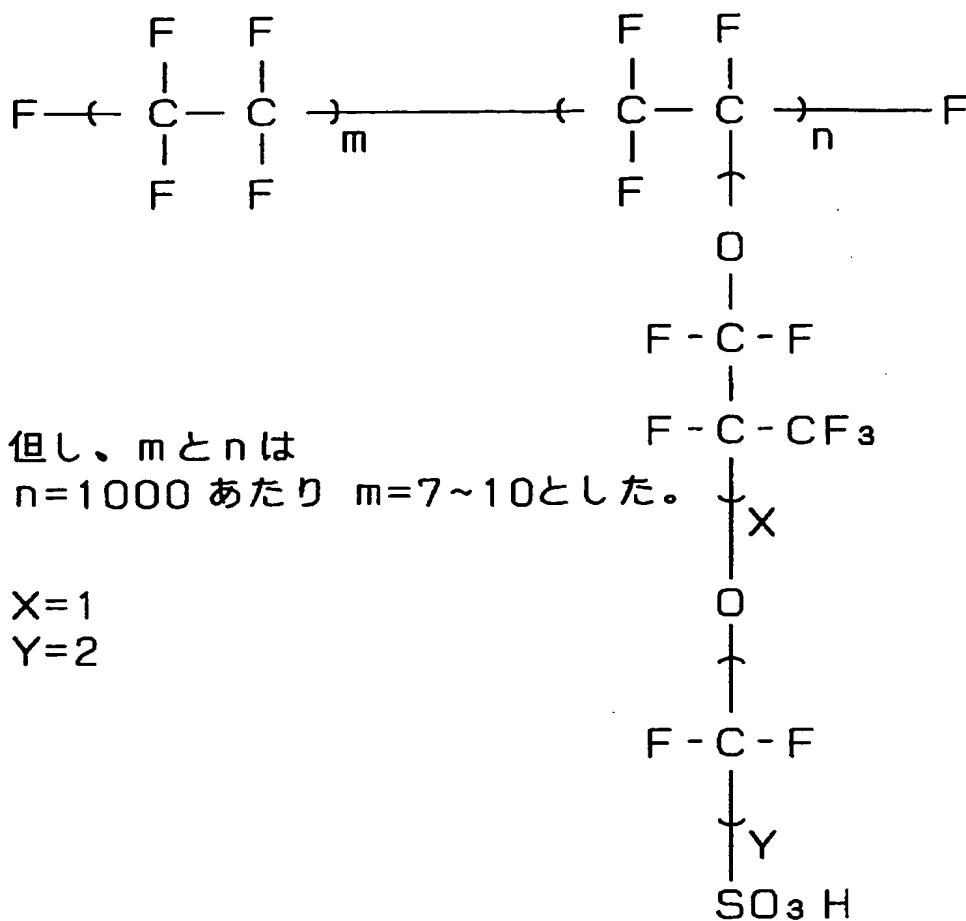
(実施例1)

アセチレンブラック系カーボン粉末に、平均粒径約 $30\text{nm}$ の白金粒子を $25\text{重量}\%$ 担持したものを反応電極の触媒とした。この触媒粉末をイソプロパノールに分散させた溶液に、(化1)で示したパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末をエチルアルコールに分散したディスパージョン溶液を混合し、ペースト状にした。このペーストを原料としスクリーン印刷法をもちいて、厚み $250\mu\text{m}$ のカーボン不織布の一方の面に電極触媒層を形成した。形成後の反応電極中に含まれる白金量は $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ となるよう調整した。

【0021】



【化 1】

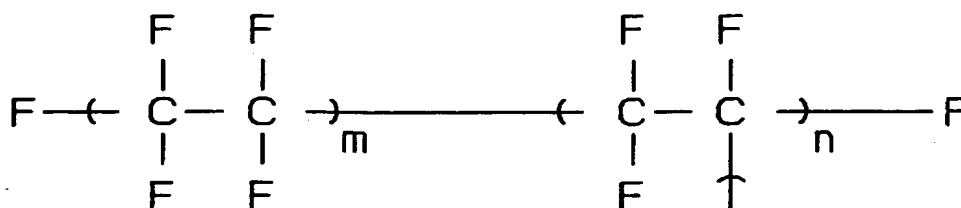


**【 0 0 2 2 】**

これらの電極は、正極・負極共に同一構成とし、電極より一回り大きい面積を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の中心部の両面に、印刷した触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電極／電解質接合体（MEA）を作成した。ここでは、プロトン伝導性高分子電解質として、（化2）に示したパーフルオロカーボンスルホン酸を25  $\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したものを用いた。

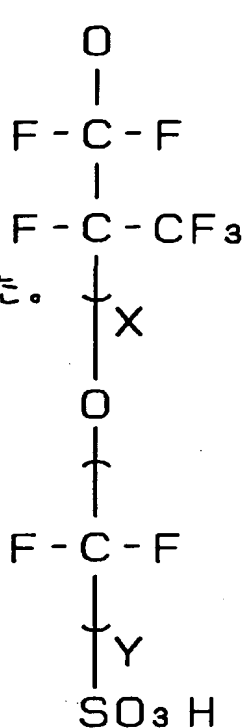
【0023】

【化 2】



但し、m と n は  
n=1000 あたり m=7~10 とした。

X=2, Y=2



【0024】

前記MEAが非多孔質カーボンからなるバイポーラ板2枚のガス流路と向かい合う形で、2枚のバイポーラ板の間にMEAを挟んで、高分子電解質型燃料電池を構成した。

【0025】

この高分子電解質型燃料電池を、単位電池として、同様の構成の高分子電解質型燃料電池を連続的に100段積層した。この積層電池の両外側に、それぞれ必要なガスマニホールド・冷却水マニホールド用穴を設けた集電板を取り付け、さらに一方の外側には、全熱交換型内部加湿器を設置した。

【0026】

内部加湿器は、中心部に電解質と同じ膜を使用し、膜を補強するため親水処理を施した厚み180 $\mu$ mのカーボンペーパーで挟み、さらに電池のバイポーラ板と同様のガス流路を有するSUS316製の薄板で挟持して単位全熱交換型内部加湿器を構成した。

【0027】

この全熱交換型内部加湿器を、単位加湿器として、連続的に40段積層した。この時、電池に供給する空気は、まず全熱交換型内部加湿器内の、(化2)に示したパーフルオロカーボンスルホン酸を25 $\mu$ mの厚みに薄膜化した膜で仕切られた一方のガス流路空間に並列に入り、全熱交換型内部加湿器を出た空気は、燃料電池スタックに供給され、電池から排出された空気が全熱交換型内部加湿器内の電解質膜で仕切られたもう一方のガス流路空間に並列に入り、排出される構成をとった。

【0028】

40段積層した全熱交換型加湿器は、20段が空気加湿用、残り20段が燃料加湿用として構成しており、空気加湿用と燃料加湿用全熱交換プレートは、1枚ずつ交互に積層して構成した。燃料ガスは空気と同様に、供給ガスと排出ガスが全熱交換する構造をとるよう構成した。

【0029】

この時使用した全熱交換型内部加湿器を、電池に組み込む前に加湿器の部分のみで全熱交換能力の測定を行った。入口側に供給する空気には温度28℃、露点-28℃の乾燥空気を使用し、電池からの排ガスの空気を導入する側には電池排ガスを模擬した温度75℃、露点75℃の空気を供給して全熱交換を行った。

【0030】

その結果、入口ガスは全熱交換器の出口では、温度65℃、露点65℃に加湿・加湿されており、排ガス空気を導入する側から排出された空気は、温度56℃、露点52℃まで降温・除湿されている事を確認した。

【0031】

そこで、全熱交換型内部加湿器を内蔵した積層高分子電解質型燃料電池の両外側に、それぞれ必要なガスマニホールド・冷却水マニホールド用穴を設けた・絶

縁板・エンドプレートを取り付け、最外側の両エンドプレート間を、ボルトとバネとナットを用いて、電極面積に対して $20\text{ kg/cm}^2$ の圧力で締め付け、高分子電解質型燃料電池スタックを構成した。

【0032】

この高分子電解質型燃料電池スタックに冷却水を流しながら $75^{\circ}\text{C}$ に保持し、負極側に乾燥水素ガスを内部加湿によって加湿・加温して供給し、正極側に乾燥空気を内部加湿器によって加湿・加温して供給したところ、無負荷時に $49\text{ V}$ の電池電圧を得た。

【0033】

さらに、この電池を燃料利用率 $80\%$ 、酸素利用率 $40\%$ 、電流密度 $0.7\text{ A/cm}^2$ の条件で連続発電試験を行ったところ、 $5000$ 時間以上にわたって $31\text{ V}$ 以上の電池電圧を保ったまま、電池電圧の劣化なく発電が可能であった。また、この時の排冷却水温度は、出口側で $85^{\circ}\text{C}$ となるよう冷却水流量を調整しても問題なく電池は作動を続け、 $10^{\circ}\text{C}$ の温度差を有する温水を、熱源として有効に利用できることを確認した。

【0034】

【発明の効果】

以上のように本発明は、高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスの熱と湿度を同時に交換する全熱交換器を電池と同じエンドプレート内に内蔵することによって、コージェネレーションシステムの熱源として利用しやすい排冷却水を熱源として利用することが可能となる。

【0035】

また、より好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有する高分子電解質膜と同様の膜を介して全熱交換することによって、よりコンパクトな内部全熱交換器を可能とすることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来の高分子電解質型燃料電池の内部加湿器は、排冷却水と供給ガスとを全熱交換するため、排冷却水の熱をコージェネレーションシステムとして有効利用することが困難であった。

【解決手段】 高分子電解質型燃料電池に供給するガスと排出されるガスの熱と湿度を同時に交換する全熱交換器を、電池と同じエンドプレート内に内蔵することによって、コージェネレーションシステムの熱源として利用しやすい排冷却水を熱源として利用することが可能となる。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005821  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100078204  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 松下電器産業株式  
会社内  
【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445  
【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1006 番地 松下電器産業  
株式会社 知的財産権センター  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名	松下電器産業株式会社

